

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080401

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

B22F 9/08

C02F 1/58

(21)Application number : 10-246321

(71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 31.08.1998

(72)Inventor : OGURA KUNIAKI

UNAMI SHIGERU

## (54) IRON POWDER FOR TOXIC SUBSTANCE REMOVAL TREATMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide iron powder capable of efficiently removing P compounds and toxic substances in waste water and having excellent removal performance.

SOLUTION: This iron powder contains one or  $\geq 2$  kinds selected from 0.020-0.5%, by weight, P, 0.020-0.5% S, and 0.020-0.5% B. Moreover, the iron powder may be water atomized iron powder consisting of, by weight,  $\leq 4.5\%$  C and the balance Fe with inevitable impurities or may be water atomized iron powder consisting of one or  $\geq 2$  kinds selected from 0.020-0.5%, by weight, P, 0.020-0.5% S, and 0.020-0.5% B,  $\leq 4.5\%$  C and the balance Fe with inevitable impurities.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Especially this invention relates to the suitable iron powder for removal processing of detrimental objects, such as P compound contained during drainage, with respect to the iron powder for detrimental object removal processing.

[0002]

[Description of the Prior Art] Detrimental objects, such as P compound contained in domestic wastewater or industrial drainage, flow into a river, a lake, and seawater, and induce those eutrophication, and the environmental pollution represented by \*\*\*\*\*, red tide, etc. is generated. In order to prevent these environmental pollution, adding lime, an aluminum sulfate, and ferric chloride from the former to drainage, performing coagulation sedimentation, and removing P compound is performed.

[0003] However, the method using these matter had the problem that handling was difficult, with the problem that there is much sludge to generate, the problem of the secondary contamination by elution of aluminum ion, and the liquid. Add to drainage containing P compound, at least one sort which is a solid-state, and is chosen as JP,57-4288,A as these cures since it is among iron and zinc with easy handling, and manganese, or its oxide is made to react with the aforementioned P compound, and the art which removes P compound out of drainage is indicated. For example, add iron powder to drainage containing P compound, the iron ion and phosphoric-acid ion which were eluted from iron powder are made to react, and it is supposed that P compound will be removable out of drainage.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the iron powder indicated by JP,57-4288,A did not have an iron enough elution speed, and the removal performance of P compound was inferior in it, and it had the problem that P compound was efficiently unremovable out of drainage. Moreover, detrimental objects, such as heavy metal and an organochlorine compound, were also efficiently unremovable besides P compound.

[0005] this invention is to offer the iron powder with a sufficient removal performance which can remove P compound and the detrimental object under drainage efficiently.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly, by making a specific amount and iron powder contain a specific element, the artificer etc. could increase the elution speed of the iron eluted into drainage from iron powder, found out that the removal performance of detrimental objects, such as P compound, improved, and completed this invention. That is, this invention is iron powder for detrimental object removal processing characterized by considering as the iron powder containing one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt%, or two sorts or more P:0.020 - 0.5 wt%. As for the aforementioned iron powder, it is desirable to contain at least P:0.020 - 0.5 wt%.

[0007] Moreover, it is good also as water atomization iron powder which contains less than [ C:4.5 wt% ], is good also as water atomization iron powder which consists of the remainder Fe and an unescapable impurity, contains one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt% or two sorts or more, and less than [ C:4.5 wt% ] P:0.020 - 0.5 wt%, and consists of the remainder Fe and an unescapable impurity.

[0008]

[Embodiments of the Invention] The reason for limitation of this invention is explained below. First, the iron powder containing one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt%, or two sorts or more is explained P:0.020 which is the 1st invention - 0.5 wt%.

[0009] In the 1st invention, one sort chosen from from among P, S, and B or two sorts or more were chosen as an

element contained in iron powder. Even when the element of P, S, and B is independent, even if it adds two or more sorts, it increases the elution speed of the iron eluted into drainage from iron powder, and improves the removal performance of detrimental objects, such as P compound. Although the reason these elements enlarge iron elution speed is not clear, it thinks because iron corrosion is promoted in the interface of water and iron powder.

[0010] The effect that the content of either P, S and B increases an iron elution speed less than [ 0.020 wt% ] is small, and the effect which enlarges the removal performance of P compound or a detrimental object is not enough. On the other hand, when the content of either P, S and B exceeded 0.5 wt%, it repeats the case where iron powder is immersed and used during prolonged drainage, and iron powder, is immersed during drainage and uses it for a long time, an iron elution speed decreases and the removal performance of detrimental objects, such as P compound, falls. If it is immersed for a long time while draining that the compound of each element and iron,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{FeS}$ , and  $\text{Fe}_2\text{B}$  turn big and rough as a cause that the elution speed of iron powder falls, and the interface length of the aforementioned compound and a ferrite decreases, and iron powder, if the content of either P, S and B exceeds 0.5 wt%, it is possible that the front face of iron powder is being worn with the aforementioned compound.

[0011] For this reason, it considered as the iron powder containing one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt%, or two sorts or more P:0.020 - 0.5 wt%. moreover -- since the effect that the element of P raises the removal performance of detrimental objects, such as P compound, is the largest among the elements of P, S, and B -- at least -- P -- 0.020 - 0.5 wt% -- containing is desirable Subsequently, the element with a large effect is S and the degree is B.

[0012] Although not limited, especially the method of manufacturing the iron powder of the 1st invention adds one sort chosen from from among P, S, and B, or two sorts or more, may carry out water atomization, may manufacture the molten steel to which the component was adjusted, and after it carries out water atomization, it may return by finishing further (reduction, decarbonization, and finishing annealing are performed.). Or it is filled up with an iron ore, and a coke breeze and powder coal in the shape of a concentric circle into a refractories container, and in case it rough-returns, by decreasing, sulfurizing of the addition of the lime which uses a part for a coke breeze or powder sulphur in coal, or is added for sulfurizing prevention may be carried out, and it may be manufactured. [ mill scale (iron oxide), a coke breeze, powder coal, or ] After rough-returning, you may return by finishing further.

[0013] Moreover, as for the iron powder of the 1st invention, it is desirable to make C content into less than [ 4.5 wt% ] from the manufacture limitation at the time of carrying out water atomization and manufacturing, and they are Remainder Fe and an unescapable impurity. Next, less than [ C:4.5 wt% ] which is the 2nd invention is contained, and the water atomization iron powder which consists of the remainder Fe and an unescapable impurity is explained. Like the conventional water atomizing method, the water atomization iron powder which is the 2nd invention is iron powder which carried out water atomization and manufactured molten steel, and it is desirable to have not performed finishing reduction. if it returns, since it finishes, and finishing reduction will be performed after water atomization -- a manufacturing cost -- high -- a bird clapper -- and it finishes, and when it returns, it is because the removal performance of detrimental objects, such as P compound, becomes low

[0014] Moreover, water atomization iron powder is because the removal performance of detrimental objects, such as P compound, is larger than the iron powder which finished the sponge iron powder and sponge iron powder which returned mill scale and the iron ore, and was returned. The organization of water atomization iron powder is a big hardened structure of crystal distortion which it quenched with water, and it is thought that it is because an iron elution speed became large. The reason for having made the content of C into less than [ 4.5 wt% ] is explained.

[0015] C improves the removal performance of detrimental objects, such as P compound, by suppressing oxidization on the front face of iron powder in the case of water atomization, and considering as the big organization of lessening the oxide formed in an iron powder front face, and crystal distortion. For this reason, water atomization of the molten steel containing C is carried out. If C content exceeds 4.5 wt%, CO generation of gas from a molten steel style becomes abundant at the time of water atomization, a molten steel style disperses, atomization operation becomes difficult, it is stabilized and iron powder cannot be manufactured. For this reason, C content is made into less than [ 4.5 wt% ].

[0016] If C content of water atomization iron powder is made into less than [ 0.15wt% ], since an iron powder front face will oxidize in the case of water atomization and many oxides will be formed in an iron powder front face, the removal performance of detrimental objects, such as P compound, falls. For this reason, it is desirable to make C content more than 0.15wt%. . If C content is made more than 0.15wt%, oxidization on the front face of iron powder is suppressed, and O content can make it less than [ 0.5 wt% ].

[0017] as an unescapable impurity -- for example -- Although it is desirable for Si and Mn to be raised and to consider as less than [ Si:0.02 wt% ] and less than [ Mn:0.20 wt% ], it is good to consider as less than [ Si:2.0wt% ] and less than

[ Mn:2.0 wt% ] according to the conditions of refinement processing of molten steel. If it is an element with an affinity strong [ Si ] with oxygen and Si content exceeds 2.0wt%, in the case of water atomization, many difficulty reducing oxides will be formed in an iron powder front face, and the removal performance of detrimental objects, such as P compound, will fall. For this reason, it is good to make Si content into less than [ 2.0 wt% ]. Mn is also an element with a strong affinity with oxygen, if Mn content exceeds 2.0 wt%, like Si, in the case of water atomization, many difficulty reducing oxides will be formed in an iron powder front face, and the removal performance of detrimental objects, such as P compound, will fall. For this reason, it is good to make Mn content into less than [ 2.0 wt% ]. Furthermore, if it is less than [ Mn:0.20 wt% ] and less than [ Si:0.02 wt% ], since the content of Mn and Si can be made the same as general-purpose iron powder and the production cost of water atomization iron powder will fall, it is desirable.

[0018] P:0.020 - 0.5 wt% which is the 3rd invention, one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt% or two sorts or more, and less than [ C:4.5 wt% ] are contained, and the water atomization iron powder which consists of the remainder Fe and an unescapable impurity is explained. About the reason containing one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt%, or two sorts or more, P:0.020 - 0.5 wt% It is the same as the 1st invention mentioned above, and is the same as the 2nd invention mentioned above about the reason made into the water atomization iron powder which contains less than [ C:4.5 wt% ] and consists of the remainder Fe and an unescapable impurity further. As for the water atomization iron powder of the 3rd invention, it is desirable to have not returned by finishing like the iron powder of the 2nd invention.

[0019] The iron powder of the 1st, the 2nd, and the 3rd invention is 0.01-1.0m<sup>2</sup>/g about specific surface area. Carrying out is desirable. This reason is 1.0m<sup>2</sup>/g, although the area in contact with drainage becomes large and is so advantageous to iron elution that specific surface area is large, since the surface area per unit weight becomes large. When it exceeds, it is for wearing a particle front face with an oxide, an iron elution speed's falling, or reacting [ the oxygen in air and the reactivity on the front face of a particle becoming large, and ] with oxygen, and becoming easy to ignite. It is because a surface area will become small and an iron elution speed will become small on the other hand, if it carries out to under 0.01m<sup>2</sup>/g.

[0020] Moreover, the iron powder of the 1st, the 2nd, and the 3rd invention is 1-1000 micrometers about a particle diameter. Carrying out is desirable. This reason is 1000 micrometers. When it exceeds, it is 0.01m for iron powder configuration 2/g. It is because it becomes the specific surface area of the following, and, on the other hand, is 1. mum At the following, it is 1.0m<sup>2</sup>/g. It is because it becomes the specific surface area which exceeds.

[0021]

[Example] (Example 1) One sort chosen from from among P, S, and B or two sorts or more were added, after carrying out water atomization of the molten steel to which the component was adjusted, it dehydrated, dried, cracked and classified and C content 0.15wt% water atomization iron powder was obtained. Oxidizing refining of molten steel adjusted Mn and Si.

[0022] About these water atomization iron powder, they are the inside of hydrogen atmosphere, and 900 \*\*x1hr. It finished, and after returning (reduction, decarbonization, and finishing annealing are given.), it cracked and classified and the iron powder of the example of this invention shown in Table 1 was obtained. On the other hand, after carrying out water atomization of the molten steel which adds neither of the elements, P, S, nor B, the iron powder of the example of comparison was obtained like the aforementioned example of invention.

[0023] the iron powder of the acquired example of invention, and the example of comparison -- 70 micrometers of mean particle diameters, and BET Specific-surface-area 0.01-0.1m<sup>2</sup>/g measured by the method it was . BET A method is the method of measuring and computing the capacity made to stick to a particle front face, and measured the capacity which returns and secedes from the amount of adsorption of the nitrogen gas in liquid nitrogen temperature to a room temperature by the gas chromatography here. Since the specific surface area of the iron powder of the example of invention and the example of comparison was the aforementioned range, the reactivity by the geometry has been the same conditions.

[0024] In 2g of obtained iron powder, it is P concentration of 15 ppm. Phosphoric-acid solution 200 g It adds and is 2. It stirred between parts. After filtering the solution after stirring and removing iron powder and a resultant, the fixed quantity of the P concentration in a filtrate was carried out. Considering P concentration (ppm) of a filtrate as u, it is the following removal speed R (removal speed of P in a table) about the removal performance of P compound. It evaluated. A result is shown in Table 1.

[0025]  $R = (15 - u) / 15 \times 100 / t$  ..... (1), however t:mixing time (part)

[0026]

[Table 1]

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除 去速度 (%/ 分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
A01	0.001	0.02	0.20	0.016	0.014	—	0.14	29	比較例
A02	0.002	0.02	0.20	0.014	0.015	0.05	0.14	35	発明例
A03	0.001	0.02	0.20	0.013	0.015	0.49	0.14	36	発明例
A04	0.001	0.02	0.20	0.021	0.015	—	0.14	38	発明例
A05	0.003	0.02	0.20	0.46	0.011	—	0.14	40	発明例
A06	0.001	0.02	0.20	0.013	0.025	—	0.14	36	発明例
A07	0.002	0.02	0.20	0.011	0.42	—	0.14	37	発明例
A08	0.001	0.02	0.20	0.016	0.025	0.23	0.14	38	発明例
A09	0.001	0.02	0.20	0.23	0.026	0.23	0.14	43	発明例

[0027] The removal speed of P compound of the iron powder of the example of comparison was less than 30% to the removal speed of P compound of the iron powder of the example of this invention being 30% or more.

(Example 2) While one sort which adjusted the amount of addition C to the inside of molten steel, or was chosen from among P, S, and B, or two sorts or more were added, after carrying out water atomization of the molten steel which adjusted the amount of addition C, it dehydrated, dried, cracked and classified, and the iron powder of the example of this invention shown in Table 2 and Table 3 was obtained. Oxidizing refining of molten steel adjusted Mn and Si.

[0028] the iron powder of the acquired example of invention -- 70 micrometers of mean particle diameters, and BET Specific-surface-area 0.01-0.1m<sup>2</sup>/g measured by the method it was. About these iron powder, it is mixing time 1 Considering as the part, the other conditions measured the removal speed of P compound like the example 1. A result is shown in Table 2 and Table 3.

[0029]

[Table 2]

試料 番号	組成( wt%)							Pの除 去速度 (%/ 分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
B01	0.13	0.02	0.20	0.016	0.018	—	0.57	60	発明例
B02	0.15	0.02	0.20	0.015	0.015	0.05	0.48	75	発明例
B03	0.16	0.02	0.20	0.25	0.015	—	0.47	83	発明例
B04	0.16	0.02	0.20	0.015	0.47	—	0.46	78	発明例
B05	0.15	0.02	0.20	0.25	0.015	0.23	0.48	85	発明例
B06	0.17	0.02	0.20	0.24	0.023	0.23	0.45	86	発明例
B07	3.20	0.02	0.20	0.016	0.014	0.05	0.21	85	発明例
B08	3.10	0.02	0.20	0.015	0.014	0.23	0.23	89	発明例
B09	2.90	0.02	0.20	0.014	0.017	0.47	0.25	93	発明例
B10	3.00	0.02	0.20	0.021	0.011	—	0.23	99	発明例
B11	3.20	0.02	0.20	0.26	0.012	—	0.21	88	発明例
B12	3.10	0.02	0.20	0.45	0.016	—	0.22	99	発明例
B13	3.10	0.02	0.20	0.016	0.023	—	0.23	88	発明例
B14	3.10	0.02	0.20	0.015	0.28	—	0.22	90	発明例
B15	3.50	0.02	0.20	0.016	0.45	—	0.20	97	発明例
B16	3.30	0.02	0.20	0.21	0.017	0.23	0.20	99	発明例
B17	3.30	0.02	0.20	0.014	0.025	0.23	0.20	90	発明例
B18	3.10	0.02	0.20	0.24	0.027	—	0.23	99	発明例
B19	3.20	0.02	0.20	0.25	0.027	0.23	0.21	99	発明例
B20	4.40	0.02	0.20	0.014	0.011	0.50	0.18	95	発明例
B21	4.20	0.02	0.20	0.25	0.017	—	0.19	99	発明例
B22	4.10	0.02	0.20	0.014	0.025	—	0.19	89	発明例
B23	4.30	0.02	0.20	0.20	0.027	—	0.18	99	発明例
B24	4.40	0.02	0.20	0.27	0.021	—	0.18	99	発明例
B25	0.35	0.02	0.20	0.010	0.12	—		89	発明例
B26	3.20	2.0	0.20	0.25	0.027	0.23		84	発明例
B27	3.10	0.02	2.0	0.24	0.027	0.23		85	発明例

[0030]

[Table 3]

試料 番号	組成( wt%)							Pの除 去速度 (%/ 分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
B28	0.16	0.02	0.20	0.014	0.019	—	0.48	74	発明例
B29	3.20	0.02	0.20	0.010	0.011	—	0.23	82	発明例
B30	4.50	0.02	0.20	0.010	0.011	0.05	0.18	88	発明例
B31	0.13	0.02	0.20	0.015	0.015	0.05	0.48	72	発明例
B32	0.13	0.02	0.20	0.015	0.47	—	0.46	75	発明例
B33	0.13	0.02	0.20	0.25	0.015	—	0.47	81	発明例

[0031] The removal speed of P compound of the iron powder of the example of this invention was 30% or more. Moreover, sample number B25 which is iron powder of the example of invention which carried out water atomization Sample number C01 which is the sponge iron powder which returned the mill scale of an example 3 If it compares, the removal speed of P compound is [ the direction of the iron powder of the example of invention which carried out water atomization ] large. Since the iron powder organization which did water atomization is the big hardened structure of crystal distortion which it quenched with water as this reason as described above, it is thought that it is because an iron

elution speed became large.

[0032] (Example 3) It was filled up with mill scale (iron oxide) and the coke breeze in the shape of a concentric circle into the refractories container, and rough-returned by 1150 degree-Cx40hr. In case it rough-returned, it decreased and sulfurizing of the addition of the lime added to the aforementioned coke breeze was carried out. After rough reduction, it ground and classified and the iron powder of the example of invention shown in Table 4 was obtained. On the other hand, although processing for [ aforementioned ] carrying out sulfurizing was not performed when rough-returning the mill scale of the same lot, the iron powder of the example of comparison was similarly obtained except it.

[0033] the iron powder of the acquired example of invention, and the example of comparison -- 70 micrometers of mean particle diameters, and BET Specific-surface-area 0.05-0.20 m<sup>2</sup>/g measured by the method it was . About these iron powder, it is mixing time 1 Considering as the part, the other conditions measured the removal speed of P compound like the example 1. A result is shown in Table 4.

[0034]

[Table 4]

試料 番号	組成 ( wt % )							Pの除 去速度 (%/ 分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
C01	0.35	0.02	0.20	0.011	0.13	—	0.63	37	発明例
C02	0.35	0.02	0.20	0.011	0.010	—	0.60	28	比較例

[0035] The removal speed of the iron powder of the example of comparison was less than 30% to the removal speed of P compound of the iron powder of the example of this invention being 30% or more.

(Example 4) the mill scale of the same lot as an example 3 -- the same conditions as the example of invention of an example 3 -- rough -- the inside of hydrogen gas after returning, grinding and classifying, and 900 °C x 1 hr It finished, and it returned (reduction, decarbonization, and finishing annealing are given.), and it ground and classified and the iron powder of the example of invention shown in Table 5 was obtained. On the other hand, although processing which was performed in the example of invention of an example 3 and which carries out sulfurizing was not performed when rough-returning the mill scale of the same lot, the iron powder of the example of comparison was obtained like the aforementioned example of invention except it.

[0036] the iron powder of the acquired example of invention, and the example of comparison -- 70 micrometers of mean particle diameters, and BET Specific-surface-area 0.05-0.20 m<sup>2</sup>/g measured by the method it was . About these iron powder, it is mixing time 1 Considering as the part, the other conditions measured the removal speed of P compound like the example 1. A result is shown in Table 5.

[0037]

[Table 5]

試料 番号	組成 ( wt % )							Pの除 去速度 (%/ 分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
D01	0.002	0.02	0.20	0.011	0.080	—	0.16	36	発明例
D02	0.002	0.02	0.20	0.011	0.010	—	0.16	27	比較例

[0038] The removal speed of P compound of the iron powder of the example of comparison was less than 30% to the removal speed of P compound of the iron powder of the example of this invention being 30% or more. In addition, in an example 3 and the example 4, although mill scale were used, since the same result was obtained even if it used the iron ore, you may use any.

[0039] Moreover, it cannot be overemphasized that detrimental objects, such as heavy metal and an organochlorine compound, are efficiently removable similarly besides P compound.

[0040]

[Effect of the Invention] According to the iron powder of this invention, an iron elution speed is large, and since the removal performance of detrimental objects, such as P compound, is excellent, detrimental objects, such as P compound under drainage, are efficiently removable.



[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Iron powder for detrimental object removal processing characterized by considering as the iron powder containing one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt%, or two sorts or more P:0.020 - 0.5 wt%.

[Claim 2] C: Iron powder for detrimental object removal processing characterized by considering as the water atomization iron powder which contains less than [ 4.5 wt% ] and consists of the remainder Fe and an unescapable impurity.

[Claim 3] Iron powder for detrimental object removal processing characterized by considering as the water atomization iron powder which contains one sort chosen from from while of S:0.020 - 0.5 wt%, and B:0.020 - 0.5 wt% or two sorts or more, and less than [ C:4.5 wt% ], and consists of the remainder Fe and an unescapable impurity P:0.020 - 0.5 wt%.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80401

(P2000-80401A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F 1/00	S 4 D 0 3 8
	9/08	9/08	A 4 K 0 1 7
C 0 2 F	1/58	C 0 2 F 1/58	R 4 K 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-246321

(22) 出願日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 小倉 邦明

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 宇波 繁

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内

(74) 代理人 100099531

弁理士 小林 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有害物除去処理用鉄粉

(57) 【要約】

【課題】 排水中のP化合物や有害物を効率よく除去できる、除去性能のよい鉄粉を提供する。

【解決手段】 P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上を含有した鉄粉とする。また、C:4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる水アトマイズ鉄粉としてもよいし、P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上並びにC:4.5 wt%以下を有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる水アトマイズ鉄粉としてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上を含有する鉄粉としたことを特徴とする有害物除去処理用鉄粉。

【請求項2】 C:4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉としたことを特徴とする有害物除去処理用鉄粉。

【請求項3】 P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上並びにC:4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉としたことを特徴とする有害物除去処理用鉄粉。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有害物除去処理用の鉄粉に係わり、特に、排水中に含まれるP化合物等の有害物の除去処理に好適な鉄粉に関する。

【0002】

【従来の技術】生活排水や産業排水に含まれるP化合物等の有害物が、河川、湖沼および海に流れ込み、それらの富栄養化を誘発し、あおこや赤潮等に代表される環境汚染を発生させている。これらの環境汚染を防止するため、従来から石灰、硫酸アルミニウム、塩化鉄を排水に添加して、凝集沈殿を行いP化合物を除去することが行われている。

【0003】しかし、これらの物質を用いる方法は、発生する汚泥が多いという問題や、アルミニウムイオンの溶出による2次汚染の問題や、液体で取扱が困難であるという問題があった。これらの対策として、例えば、特開昭57-4288号公報に、固体であって取扱の容易な、鉄、亜鉛およびマンガンの内から選ばれる少なくとも1種もしくはその酸化物を、P化合物を含む排水に添加し、前記P化合物と反応させて、P化合物を排水中から除去する処理方法が開示されている。例えば、鉄粉をP化合物を含む排水に添加し、鉄粉から溶出した鉄イオンとリン酸イオンを反応させて、P化合物を排水中から除去できるとしている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭57-4288号公報に記載されている鉄粉は、鉄の溶出速度が十分でなく、P化合物の除去性能が劣り、排水中からP化合物を効率よく除去できないという問題があった。また、P化合物の他に、重金属、有機塩素化合物などの有害物も効率よく除去することができなかった。

【0005】本発明は、排水中のP化合物や有害物を効率よく除去できる、除去性能のよい鉄粉を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者等は、鋭意検討を

行った結果、特定の元素を特定の量、鉄粉に含有させることにより、鉄粉から排水中へ溶出する鉄の溶出速度を増大でき、P化合物等の有害物の除去性能が向上することを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上を含有する鉄粉としたことを特徴とする有害物除去処理用鉄粉である。前記鉄粉は、少なくともP:0.020~0.5 wt%を含有するのが好ましい。

10 【0007】また、C:4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉としてもよいし、P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上並びにC:4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉としてもよい。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明の限定理由を説明する。先ず、第1の発明であるP:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上を含有した鉄粉について説明する。

【0009】第1の発明では、鉄粉に含有する元素として、P、SおよびBの内から選ばれる1種または2種以上を選択した。P、SおよびBの元素は、単独でも2種以上を添加しても、鉄粉から排水中へ溶出する鉄の溶出速度を増大し、P化合物等の有害物の除去性能を向上する。これらの元素が鉄の溶出速度を大きくする理由は明確ではないが、水と鉄粉の界面において鉄の腐食を促進しているためと考えられる。

【0010】P、S、およびBのいずれかの含有量が0.020 wt%未満では、鉄の溶出速度を増大する効果が小さく、P化合物や有害物の除去性能を大きくする効果が十分でない。一方、P、S、およびBのいずれかの含有量が、0.5 wt%を超えると、鉄粉を長時間排水中に浸漬して使用した場合や鉄粉を繰り返し排水中に浸漬し、長時間使用した場合、鉄の溶出速度が減少し、P化合物等の有害物の除去性能が低下する。P、S、およびBのいずれかの含有量が0.5 wt%を超えると、鉄粉の溶出速度が低下する原因としては、それぞれの元素と鉄との化合物、 $\text{Fe}_3\text{P}$ 、 $\text{FeS}$ 、 $\text{Fe}_2\text{B}$ が粗大化し、前記化合物と地鉄との界面長さが減少することや鉄粉を排水中に長時間浸漬すると鉄粉の表面が前記化合物で覆われてしまうことが考えられる。

【0011】このため、P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれる1種または2種以上を含有した鉄粉とした。また、P、SおよびBの元素の中で、Pの元素が、P化合物等の有害物の除去性能を向上させる効果が最も大きいので、少なくともPを0.020~0.5 wt%含有するのが好ましい。

次いで効果が大きい元素はS、その次はBである。

【0012】第1の発明の鉄粉を製造する方法は特に限定しないが、P、S、Bの内から選ばれた1種または2種以上を添加して、成分が調整された溶鋼を水アトマイズして製造してもよいし、水アトマイズした後、さらに仕上げ還元（還元、脱炭、仕上げ焼鈍を行う。）を施してもよい。あるいは、ミルスケール（酸化鉄）と粉コークスや粉石炭または鉄鉱石と粉コークスや粉石炭とを、耐火物容器中に同心円状に充填し、粗還元する際に、粉コークスや粉石炭の硫黄分を用いるかまたは浸硫防止の

ために加えている石灰の添加量を減少することで、浸硫させて製造してもよい。粗還元した後、さらに仕上げ還元を施してもよい。

【0013】また、第1の発明の鉄粉は水アトマイズして製造する際の製造限界から、C含有量を4.5 wt%以下とするのが好ましく、残部Feおよび不可避的不純物である。次に、第2の発明であるC：4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉について説明する。第2の発明である水アトマイズ鉄粉は、従来の水アトマイズ法と同様に、溶鋼を水アトマイズして製造した鉄粉であって、仕上げ還元を施していないものとするのが好ましい。水アトマイズ後、仕上げ還元すると、仕上げ還元を施すので、製造コストが高くなることおよび仕上げ還元すると、P化合物等の有害物の除去性能が低くなるためである。

【0014】また、水アトマイズ鉄粉は、ミルスケールや鉄鉱石を還元した海绵鉄粉および海绵鉄粉を仕上げ還元した鉄粉よりも、P化合物等の有害物の除去性能が大きいからである。水アトマイズ鉄粉の組織が、水で急冷された結晶歪の大きな焼入組織であり、鉄の溶出速度が

【0015】Cは、水アトマイズの際に鉄粉表面の酸化を抑制し、鉄粉表面に形成される酸化物を少なくすることおよび結晶歪の大きな組織とすることにより、P化合物等の有害物の除去性能を向上する。このため、Cを含む溶鋼を水アトマイズする。C含有量が4.5 wt%を超えると、水アトマイズ時に溶鋼流からのCOガス発生が多量となり、溶鋼流が飛散してアトマイズ操作が困難となり、鉄粉を安定して製造することができない。このため、C含有量を4.5 wt%以下とする。

【0016】水アトマイズ鉄粉のC含有量を0.15wt%未満とすると、水アトマイズの際に鉄粉表面が酸化され、鉄粉表面に酸化物が多く形成されるため、P化合物等の有害物の除去性能が低下する。このため、C含有量を0.15wt%以上とするのが好ましい。C含有量を0.15wt%以上とすると鉄粉表面の酸化が抑制されて、O含有量が0.5 wt%以下にすることができる。

【0017】不可避的不純物としては、例えば Si、Mn があげられ、Si:0.02 wt%以下、Mn:0.20 wt%以下とす

るのが好ましいが、溶鋼の精錬処理の条件に応じてSi：2.0wt%以下、Mn：2.0 wt%以下とするとよい。Siは、酸素との親和力が強い元素であって、Si含有量が、2.0 wt%を超えると、水アトマイズの際に鉄粉表面に難還元性の酸化物を多く形成し、P化合物等の有害物の除去性能が低下する。このため、Si含有量を2.0 wt%以下とするとよい。Mnも、酸素との親和力が強い元素であって、Mn含有量が、2.0 wt%を超えると、Siと同様に水アトマイズの際に鉄粉表面に難還元性の酸化物を多く形成し、P化合物等の有害物の除去性能が低下する。このため、Mn含有量を2.0 wt%以下とするとよい。さらに、Mn:0.20 wt%以下、Si:0.02 wt%以下とすると、MnとSiの含有量を汎用鉄粉と同じにでき、水アトマイズ鉄粉の生産コストが低下するので好ましい。

【0018】第3の発明である、P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれた1種または2種以上並びにC：4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉について説明する。P:0.020~0.5 wt%、S:0.020~0.5 wt%およびB:0.020~0.5 wt%の内から選ばれた1種または2種以上を含有する理由については、前述した第1の発明と同じであり、さらに、C：4.5 wt%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる水アトマイズ鉄粉とする理由については、前述した第2の発明と同じである。第3の発明の水アトマイズ鉄粉は、第2発明の鉄粉と同様に仕上げ還元を施していないものとするのが好ましい。

【0019】第1、第2および第3の発明の鉄粉は、比表面積を0.01~1.0m<sup>2</sup>/g とするのが好ましい。この理由は、比表面積が大きいほど、単位重量当たりの表面積が大きくなるので、排水と接触する面積が大きくなって、鉄の溶出には有利であるが、1.0m<sup>2</sup>/g を超えると、空気中の酸素と粒子表面の反応性が大きくなり、粒子表面が酸化物で覆われて、鉄の溶出速度が低下したり、酸素と反応して発火しやすくなるためである。一方、0.01m<sup>2</sup>/g 未満とすると、表面積が小さくなって鉄の溶出速度が小さくなるからである。

【0020】また、第1、第2および第3の発明の鉄粉は、粒子径を1~1000μm とするのが好ましい。この理由は、1000μm を超えると、鉄粉形状のため0.01m<sup>2</sup>/g 未満の比表面積となるからで、一方、1 μm 未満では1.0m<sup>2</sup>/g を超える比表面積となるからである。

【0021】

【実施例】（実施例1）P、S、Bの内から選ばれた1種または2種以上を添加して、成分が調整された溶鋼を水アトマイズした後、脱水、乾燥、解砕、分級して、C含有量0.15wt%の水アトマイズ鉄粉を得た。MnおよびSiは溶鋼の酸化精錬により調整した。

【0022】これらの水アトマイズ鉄粉を、水素雰囲気中、900℃×1hr で仕上げ還元（還元、脱炭、仕上げ焼

10

20

30

40

50

鈍が施される。)した後、解砕、分級して、表1に示す本発明例の鉄粉を得た。一方、P、S、Bのいずれの元素も添加しない溶鋼を水アトマイズした後、前記発明例と同様にして比較例の鉄粉を得た。

【0023】得られた発明例と比較例の鉄粉は、平均粒径 $70\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積 $0.01\sim 0.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。BET法は、粒子表面に吸着させたガス量を測定して算出する方法で、ここでは、液体窒素温度での窒素ガスの吸着量を室温に戻して離脱してくるガス量をガスクロマトグラフィで測定した。発明例および比較例の鉄粉の比表面積が前記範囲であったので、幾何学的形状に\*

\*よる反応性は同じ条件となっている。

【0024】得られた鉄粉2gを、P濃度15ppmのリン酸水溶液200gに添加し、2分間攪拌した。攪拌後の水溶液をろ過し、鉄粉と反応生成物を除去した後、ろ液中のP濃度を定量した。ろ液のP濃度を、 $u$  (ppm)として、P化合物の除去性能を下記除去速度 $R$  (表中のPの除去速度)で評価した。結果を表1に示す。

【0025】 $R = (15 - u) / 15 \times 100 / t$  . . . . . (1)

但し、 $t$ : 攪拌時間 (分)

【0026】

【表1】

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除去 速度 (%/分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
A01	0.001	0.02	0.20	0.016	0.014	—	0.14	29	比較例
A02	0.002	0.02	0.20	0.014	0.015	0.05	0.14	35	発明例
A03	0.001	0.02	0.20	0.013	0.015	0.49	0.14	36	発明例
A04	0.001	0.02	0.20	0.021	0.015	—	0.14	38	発明例
A05	0.003	0.02	0.20	0.46	0.011	—	0.14	40	発明例
A06	0.001	0.02	0.20	0.013	0.025	—	0.14	36	発明例
A07	0.002	0.02	0.20	0.011	0.42	—	0.14	37	発明例
A08	0.001	0.02	0.20	0.016	0.025	0.23	0.14	38	発明例
A09	0.001	0.02	0.20	0.23	0.026	0.23	0.14	43	発明例

【0027】本発明例の鉄粉は、P化合物の除去速度が30%以上であるのに対して、比較例の鉄粉はP化合物の除去速度が30%未満であった。

(実施例2) 溶鋼中への添加C量を調整するかまたはP、S、Bの内から選ばれた1種または2種以上が添加されるとともに、添加C量を調整した溶鋼を、水アトマイズした後、脱水、乾燥、解砕、分級して、表2、表3に示す本発明例の鉄粉を得た。MnおよびSiは溶鋼の酸化※

※精錬により調整した。

【0028】得られた発明例の鉄粉は、平均粒径 $70\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積 $0.01\sim 0.1\text{m}^2/\text{g}$ であった。これらの鉄粉について、攪拌時間を1分とし、それ以外の条件は実施例1と同様にしてP化合物の除去速度を測定した。結果を表2、表3に示す。

【0029】

【表2】

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除 去速度 (%/分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
B01	0.13	0.02	0.20	0.016	0.018	—	0.57	60	発明例
B02	0.15	0.02	0.20	0.015	0.015	0.05	0.48	75	発明例
B03	0.16	0.02	0.20	0.25	0.015	—	0.47	83	発明例
B04	0.16	0.02	0.20	0.015	0.47	—	0.46	78	発明例
B05	0.15	0.02	0.20	0.25	0.015	0.23	0.48	85	発明例
B06	0.17	0.02	0.20	0.24	0.023	0.23	0.45	86	発明例
B07	3.20	0.02	0.20	0.016	0.014	0.05	0.21	85	発明例
B08	3.10	0.02	0.20	0.015	0.014	0.23	0.23	89	発明例
B09	2.90	0.02	0.20	0.014	0.017	0.47	0.25	93	発明例
B10	3.00	0.02	0.20	0.021	0.011	—	0.23	99	発明例
B11	3.20	0.02	0.20	0.26	0.012	—	0.21	88	発明例
B12	3.10	0.02	0.20	0.45	0.016	—	0.22	99	発明例
B13	3.10	0.02	0.20	0.016	0.023	—	0.23	88	発明例
B14	3.10	0.02	0.20	0.015	0.28	—	0.22	90	発明例
B15	3.50	0.02	0.20	0.016	0.45	—	0.20	97	発明例
B16	3.30	0.02	0.20	0.21	0.017	0.23	0.20	99	発明例
B17	3.30	0.02	0.20	0.014	0.025	0.23	0.20	90	発明例
B18	3.10	0.02	0.20	0.24	0.027	—	0.23	99	発明例
B19	3.20	0.02	0.20	0.25	0.027	0.23	0.21	99	発明例
B20	4.40	0.02	0.20	0.014	0.011	0.50	0.18	95	発明例
B21	4.20	0.02	0.20	0.25	0.017	—	0.19	99	発明例
B22	4.10	0.02	0.20	0.014	0.025	—	0.19	89	発明例
B23	4.30	0.02	0.20	0.20	0.027	—	0.18	99	発明例
B24	4.40	0.02	0.20	0.27	0.021	—	0.18	99	発明例
B25	0.35	0.02	0.20	0.010	0.12	—		89	発明例
B26	3.20	2.0	0.20	0.25	0.027	0.23		84	発明例
B27	3.10	0.02	2.0	0.24	0.027	0.23		85	発明例

【0030】

\* \* 【表3】

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除 去速度 (%/分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
B28	0.16	0.02	0.20	0.014	0.019	—	0.48	74	発明例
B29	3.20	0.02	0.20	0.010	0.011	—	0.23	82	発明例
B30	4.50	0.02	0.20	0.010	0.011	0.05	0.18	88	発明例
B31	0.13	0.02	0.20	0.015	0.015	0.05	0.48	72	発明例
B32	0.13	0.02	0.20	0.015	0.47	—	0.46	75	発明例
B33	0.13	0.02	0.20	0.25	0.015	—	0.47	81	発明例

【0031】本発明例の鉄粉は、P化合物の除去速度が30%以上であった。また、水アトマイズした発明例の鉄粉である試料番号B25と実施例3のミルスケールを還元した海綿鉄粉である試料番号C01とを比較すると、水アトマイズした発明例の鉄粉の方が、P化合物の除去速度が大きくなっている。この理由としては、前記したように水アトマイズした鉄粉組織が、水で急冷された結晶歪の大きな焼入組織となっているため、鉄の溶出速度が大※50

※小さくなったことによると考えられる。

【0032】(実施例3)ミルスケール(酸化鉄)と粉コークスとを、耐火物容器中に同心円状に充填し、1150℃×40hrで、粗還元した。粗還元する際に、前記粉コークスに添加する石灰の添加量を減少して浸硫させた。粗還元後、粉砕、分級して、表4に示す発明例の鉄粉を得た。一方、同一ロットのミルスケールを、粗還元する際に、前記の浸硫するための処理は行わなかったが、それ

以外は同様にして比較例の鉄粉を得た。

【0033】得られた発明例と比較例の鉄粉は、平均粒径 $70\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積 $0.05\sim 0.20\text{ m}^2/\text{g}$ であった。これらの鉄粉について、攪拌時間を1分と

\*し、それ以外の条件は実施例1と同様にしてP化合物の除去速度を測定した。結果を表4に示す。

【0034】

【表4】

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除 去速度 (%/分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
C01	0.35	0.02	0.20	0.011	0.13	—	0.63	37	発明例
C02	0.35	0.02	0.20	0.011	0.010	—	0.60	28	比較例

【0035】本発明例の鉄粉は、P化合物の除去速度が30%以上であるのに対して、比較例の鉄粉は除去速度が30%未満であった。

(実施例4) 実施例3と同一ロットのミルスケールを、実施例3の発明例と同じ条件で、粗還元、粉碎、分級した後、水素ガス中、 $900^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$ で仕上げ還元(還元、脱炭、仕上げ焼鈍が施される。)し、粉碎、分級して、表5に示す発明例の鉄粉を得た。一方、同一ロットのミルスケールを粗還元する際に、実施例3の発明例で施し※

※た浸硫する処理を行わなかったが、それ以外は前記発明例と同様にして比較例の鉄粉を得た。

【0036】得られた発明例と比較例の鉄粉は、平均粒径 $70\mu\text{m}$ 、BET法で測定した比表面積 $0.05\sim 0.20\text{ m}^2/\text{g}$ であった。これらの鉄粉について、攪拌時間を1分とし、それ以外の条件は実施例1と同様にしてP化合物の除去速度を測定した。結果を表5に示す。

【0037】

【表5】

試料 番号	組成 (wt%)							Pの除 去速度 (%/分)	備考
	C	Si	Mn	P	S	B	O		
D01	0.002	0.02	0.20	0.011	0.080	—	0.16	36	発明例
D02	0.002	0.02	0.20	0.011	0.010	—	0.16	27	比較例

【0038】本発明例の鉄粉は、P化合物の除去速度が30%以上であるのに対して、比較例の鉄粉はP化合物の除去速度が30%未満であった。なお、実施例3および実施例4では、ミルスケールを用いたが、鉄鉱石を用いても同様な結果が得られたので、いずれを用いてもよい。

【0039】また、P化合物の他に、重金属、有機塩素化合物などの有害物も同様に効率よく除去できることは★

★言うまでもない。

【0040】

【発明の効果】本発明の鉄粉によれば、鉄の溶出速度が大きく、P化合物等の有害物の除去性能が優れているので、排水中のP化合物等の有害物を効率よく除去できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D038 AA08 AB14 AB46 AB63 BB17  
4K017 AA01 BA06 BB14 BB15 BB18  
CA07 DA09 EK01  
4K018 BA14 BB10 BD10